

## NGHIÊN CỨU TỔNG QUAN POLYME TỰ PHÂN HỦY SINH HỌC

Hồ Sơn Lâm, Võ Đỗ Minh Hoàng, Lê Thị Thanh Xuân

Phân viện Khoa học Vật liệu tại Tp. HCM, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
(Bài nhận ngày 27 tháng 5 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 10 tháng 8 năm 2004)

**TÓM TẮT:** Bài viết giới thiệu sơ lược sự ra đời của những nghiên cứu về polyme tự phân hủy sinh học và tính cấp thiết cũng như ý nghĩa về lý luận thực tiễn của nó. Các dự báo về môi trường của trái đất trong vài thập niên tới chú trọng vấn đề rác thải và một trong những nguy cơ tiềm ẩn là các vật liệu polyme không tự phân hủy. Một số ứng dụng của polyme tự phân hủy sinh học trong 30 năm qua được đề cập đến. Bài viết cũng đã giới thiệu các dạng polyme tự phân hủy sinh học trong tự nhiên cũng như qua con đường tổng hợp. Bằng những tài liệu tham khảo mới nhất trong vòng 5-10 năm qua, đã giới thiệu tình hình nghiên cứu dạng vật liệu này ở trong nước và trên thế giới, đồng thời cố gắng gợi mở một hướng đi cho các nghiên cứu về polyme tự phân hủy sinh học tại Việt nam trong thời gian tới trên cơ sở các hợp chất hữu cơ tự nhiên.

### 1. Mở đầu:

Khi con người phát hiện ra và sử dụng các sản phẩm của dầu mỏ, xã hội loài người tiến những bước dài về phía văn minh, nhưng cũng từ đó, trong những năm 60-70 của thế kỷ 20, người ta nhận ra rằng, môi trường đang bị hủy hoại bởi những hoạt động tạo ra các sản phẩm mới của chính mình. Các vật liệu polyme đi từ hoá dầu đã làm cho con người tiến xa về phía trước, nhưng người ta cũng đã nhận thấy rằng, các loại vật liệu này là mối nguy hại tiềm ẩn cho môi trường sinh thái vì nó không thể tự phân hủy. Chỉ có những tác động về cơ học và nhiệt mới có thể phá hủy nó, nhưng lại tạo ra nhiều chất độc hại hơn và đòi hỏi những chi phí khổng lồ, vượt qua cả giá thành tạo ra chúng. Mặt trái của những phát minh trên đã hiện rõ và người ta phải bắt đầu nghĩ đến những vật liệu polyme khác "thân thiện" với môi trường hơn. Trong những phát minh mới nhất của xu hướng đó, năm 1960 Davis và Geck [1,2] đã tổng hợp thành công một trong những polyme tự phân hủy sinh học đầu tiên trên cơ sở Polyglycolide. Và sau đó là các poly(D,L, DL lactide). Chỉ khâu tự tiêu mang nhãn hiệu DEXON ra đời đã mở ra một hướng đi mới trong tổng hợp polyme, và từ đó, người ta chú ý đến polyme tự phân hủy sinh học nhiều hơn, hy vọng nó sẽ là cứu cánh cho môi trường. Mơ ước thay thế polyme truyền thống bằng polyme tự phân hủy sinh học vẫn chưa trở thành hiện thực. Vì vậy, công cuộc nghiên cứu tổng hợp polyme tự phân hủy sinh học vẫn được tiếp tục chú trọng đầu tư.

### 2. Tính cấp thiết, ý nghĩa lý luận và thực tiễn của polyme tự phân hủy sinh học:

Bước vào đầu thế kỷ 21, dân số thế giới khoảng 6 tỉ. Dự báo trong vòng 50 năm tới con số đó sẽ là khoảng 10 tỉ. Với số dân như vậy, không chỉ thức ăn, nước uống, năng lượng phải tăng lên một cách đáng kể, mà ngay cả rác thải cũng là một vấn nạn chưa có cách giải quyết. Trong hàng tỉ tấn rác thải trên toàn cầu, một lượng lớn rác có nguồn gốc Polymer không phân hủy được. Có thể nói rằng công nghệ polyme đã là một cuộc cách mạng lớn của loài người trong lĩnh vực vật liệu tổ hợp. Ngày nay, khó tưởng tượng trong cuộc sống của mỗi con người, mỗi gia đình lại vắng bóng các chất liệu polyme. Hàng năm, khoảng 150 triệu tấn polyme được sản xuất để phục vụ nhu cầu của con người và số đó ngày càng tăng theo đà tăng dân số và đời sống. Song song với điều đó, số lượng rác từ các sản phẩm này cũng tăng lên đáng kể, sẽ là thách thức lớn cho môi trường của trái đất.

Có thể liệt kê danh mục các polyme truyền thống đang được ứng dụng trong đời sống của chúng ta theo cách xếp loại của Bộ khoa học công nghệ Đức:

a. *Polyme chuẩn*: Polyethylen (PE); Polypropylen (PP); Polyvinylchlorid (PVC); Polystyrol (PS); Phenolharza (PF)

b. *Polyme kỹ thuật*: Polycarbonate (PC); Polyamide (PA); Polyoxymetylen (POM); Polyphenylester (PPE); Polyethylen-butylen-terephthalat (PET/PBT); Polymethyl-methacrilat (PMMA); Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS); Polycarbonat/ABS/Blends; Epoxydharze (EP); Polyurethane (PUR).

c. *Polyme đặc biệt*: Liquidscristalline Polyme (LCP); Fluorpolyme; Polyphenyl sulfid (PPS); Polyetherketon; Polyimide; Polyphenylene (PPP) Polybenzimidazol (PBI); Polylactid (PL)

Các loại polyme kỹ thuật và polyme đặc biệt được gọi chung là polyme chất lượng cao, dùng trong các lĩnh vực công nghệ cao. Trong số đó chỉ có Polybenzimidazol (PBI), Polyimide, Polylactide, Polyamide là có khả năng tự phân hủy sinh học.

Sự khác biệt chính trong cấu trúc các loại polyme không tự phân hủy với các polyme tự phân hủy sinh học là các nhóm chức tạo nên sự sống trên trái đất- C-H-O-N-S-P. Những polyme mạch thẳng có chứa các nhóm chức trên dễ dàng tham gia vào các phản ứng oxy hóa-khử trong các điều kiện tự nhiên của môi trường để rồi với sự tấn công của các vi sinh vật, chúng tan rã theo thời gian. Những polyme tuy có nhóm oxy như polystyrol (P), nhưng với cấu trúc có vòng benzen, khả năng tham gia vào phản ứng oxy hóa khử trong điều kiện tự nhiên thấp hơn, nên các vi sinh vật khó lòng tấn công hơn, làm cho thời gian tự phân hủy của nó kéo dài. Đối với các polyme chỉ có nhóm CH thì thời gian tự phân hủy của nó càng dài hơn. Và sẽ là vĩnh cửu nếu nó chỉ tồn tại dưới dạng C-C như than đá hay kim cương. Một khác biệt nữa là cùng với sự phân hủy (mà thời gian là rất dài, khoảng 450 năm), các polyme truyền thống có thể để lại di hại trong đất, nước, không khí, trong khi polyme tự phân hủy sinh học là thức ăn cho các chủng vi sinh vật, nên không để lại một di hại nào cho môi trường.

Do có sự khác biệt trong cấu trúc như trên nên polyme tự phân hủy sinh học không có độ dai, bền như các polyme truyền thống. Vì lẽ đó, cần thiết phải có những dạng vật liệu tương ứng tính năng của polyme truyền thống để thay thế. Nghiên cứu tổng hợp polyme tự phân hủy sinh học có các tính năng tương tự như polyme truyền thống, mà quá trình phân hủy nó do các vi khuẩn đảm nhiệm, không đòi hỏi năng lượng, không tạo ra các chất độc hại cho môi trường, ngược lại, nó còn là thức ăn cho các cỗ máy tí hon ngày đêm cần mẫn khôi phục sự cân bằng sinh thái trên trái đất, là một nhiệm vụ hết sức bức xúc của khoa học ngày nay. Nghiên cứu và sản xuất nó trong giai đoạn hiện nay là mối quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học, các doanh nghiệp cũng như của toàn thể nhân loại.

Tầm nhìn của nhân loại trong thế kỷ 21 về vai trò của các loại polyme tự phân hủy sinh học (polyme TPHSH) được tóm tắt trong tuyên bố của tổ chức Hoà bình xanh [3]

*(Materials made from naturally occurring or biologically produced polymer are the only truly biodegradable< plastics> available. Since living things construct these materials, living things can metabolize them)* Tạm dịch "Các vật liệu được làm từ thiên nhiên hay các polyme sản xuất từ quá trình sinh học, thực sự là những chất dễ tự phân hủy. Cuộc sống đã tạo nên chúng và có thể phá hủy chúng".

### 3. Ứng dụng của polyme tự phân hủy sinh học:

Polyme tự phân hủy sinh học (polyme TPHSH) có 2 dạng ứng dụng chính trong khoảng 30 năm qua.

Ứng dụng thứ nhất là khả năng tự phân hủy của nó nằm trong bản thân chức năng của sản phẩm.

- + Chỉ khâu tự tiêu dùng trong y tế hay vật liệu bọc thuốc viên dùng trong công nghiệp dược phẩm là những ví dụ khá điển hình. Các sản phẩm này tuy giá thành cao nhưng đó không phải là trở ngại chính vì nó phục vụ thiết thực cho sức khỏe của con người.

+ Các tấm màng polyetylen tự phân hủy quang hóa dùng trong nông nghiệp có tác dụng diệt cỏ dại, tăng năng suất cây trồng mà không phải dùng chất diệt cỏ methylen dibromide, có thể áp dụng đại trà trong vòng 5-7 năm tới đây, bảo đảm cho những vụ mùa chín sớm, không sâu bệnh và có năng suất cao hơn hẳn những cách trồng hiện tại[4]:

- Dưa hấu tăng 13%
- Rau tăng 5%
- Ngô tăng 2,5%

Ứng dụng thứ hai là dùng làm bao bì: Bao bì tự nhiên và bao bì tổng hợp:

Bao bì tự nhiên:

Có hai loại biomolecule thiên nhiên dùng làm bao bì tự phân hủy: hydrocolloid và lipid. Hydrocolloid không có khả năng kháng ẩm, trong khi lipid kháng ẩm tốt, vì vậy sự kết hợp của chúng tạo thành hệ composite có tính năng ưu việt hơn mỗi loại. Ví dụ vỏ trái cam là một hỗn hợp như vậy, nếu nó chứa nhiều lipid sẽ làm cho cam sớm bị già và chóng thối hỏng. Những hệ composite tương tự trong thiên nhiên làm bao bì cho các loại quả chứa nhiều nước. Ngoài ra còn nhiều hệ composite khác, có chứa các nguyên tố kim loại vi lượng được thiên nhiên tạo nên, làm vỏ bọc cho các loại hạt, mà vỏ trấu của hạt lúa là một ví dụ điển hình. Các loại bao bì này khác nhau về tính chất cũng như độ bền, nhưng có chung một nguyên lý, là bản thân chúng sẽ tự phân hủy trong thiên nhiên mà không để lại một tác hại nào, hơn thế nữa, nó còn là thức ăn cho vi khuẩn ở trong đất, làm cho đất màu mỡ và tơi xốp. Có nghĩa là từ “cát bụi” sau một chu trình biến đổi sinh hoá, nó lại trở về với “cát bụi” chính bằng con đường đã tạo nên chúng.

Bao bì tổng hợp: được chế tạo bằng con đường tổng hợp hoặc biến tính các polyme truyền thống để có thể trở thành tự phân hủy sinh học. Mặc dù đã có nhiều tiến bộ vượt bậc, nhưng cho đến nay vẫn chưa có một qui trình nào có thể ứng dụng rộng rãi vì giá thành của nó.

#### 4. Các dạng polyme tự phân hủy sinh học:

Polyme tự phân hủy sinh học (polyme TPHSH) tồn tại trong 3 dạng chính:

##### 4.1. Polyeste được sản sinh bởi các vi sinh vật:

Các loại polyme này ở dạng nguyên thủy như poly(hydroxyalkanoate) nhận được bởi các chủng vi sinh vật chuyển hóa các sản phẩm thiên nhiên như tinh bột, chất béo và tự phân hủy hoàn toàn trong đất, nước sông, suối hay trong biển. Có nhiều dạng khác nhau của poly(hydroxyalkanoate) được con người tạo ra bằng sự chọn lựa chính xác cấu trúc của nguồn các bon thiên nhiên. Mặc dù vậy, các loại polyme này không thể sản xuất đại trà trên qui mô công nghiệp vì chi phí cao, nên người ta chú trọng sử dụng các hợp chất do thiên nhiên tạo ra như là nguyên liệu cho tổng hợp polyme tự phân hủy sinh học.

##### 4.2. Polysaccharide thiên nhiên và các polyme thiên nhiên:

Polysaccharide được dùng nhiều trong y tế dưới các dạng cellulose, cellulose và các đồng đẳng của nó, heparin, dextrin, pullulan, pectin, chitin, chitosan hayluronic acid và alginate.

Một số ứng dụng quan trọng của các hợp chất cellulose: Các hợp chất cellulose như methyl-, ethyl-, aminoethyl-, hay acetate-phthalate- được sử dụng làm màng lọc trong máy chạy thận nhân tạo[5], làm vỏ bọc thuốc viên, băng vết thương[6], chất làm tăng sự tương thích trong máu[5], và thường được sử dụng trong việc lọc máu với vai trò của chất chống đông tụ, hay được dùng làm chất truyền dẫn plasma trong dung dịch.

Chitin và chitosan cũng là một dạng polysaccharide, được phát hiện từ năm 1811 do H. Braconnot trong khi nghiên cứu về nấm và đặt tên là fungine. Ngày nay chitin và chitosan được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi, đặc biệt trong lĩnh vực dược và y tế[7]. Hầu hết các dạng polysaccharide tự nhiên khác như heparin, alginat... đều được sử dụng cho mục đích y tế và dược phẩm.

Polysacchride như tinh bột chẳng hạn, có thể được sản xuất với số lượng lớn, giá thành thấp. Tuy nhiên các loại polymer này có tính dẻo kém bền, nên thường được sử dụng sau khi đã qua quá trình biến tính hoặc tạo màng với polymer tự phân hủy sinh học tổng hợp. Tuy nhiên sự phối hợp này vẫn bị hạn chế. Với sự phát triển nhanh chóng của những ứng dụng polymer, cần thiết phải tạo ra những polymer TPHSH có những tính chất và khả năng thích hợp mọi mục đích sử dụng riêng biệt. Trong ý nghĩa đó, polymer TPHSH tổng hợp có những lợi thế to lớn, đặc biệt những tiến bộ gần đây trong khoa học và công nghệ polymer, có thể tạo ra nhiều chủng loại polymer với trạng thái khác nhau, để thích ứng với công nghệ hiện có.

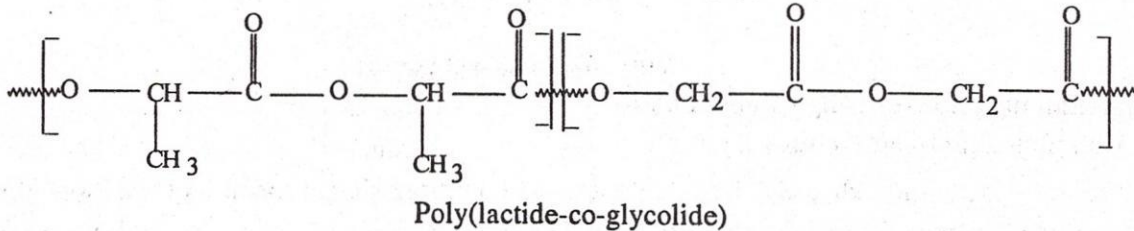
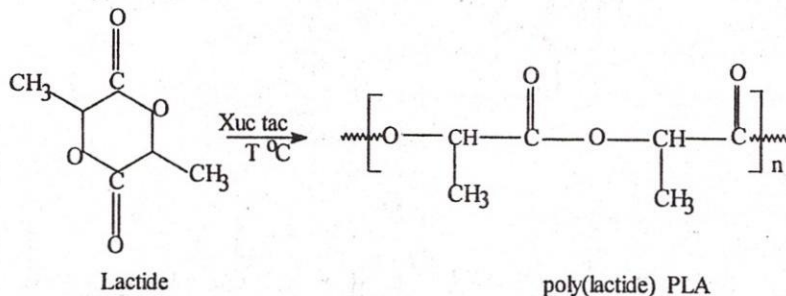
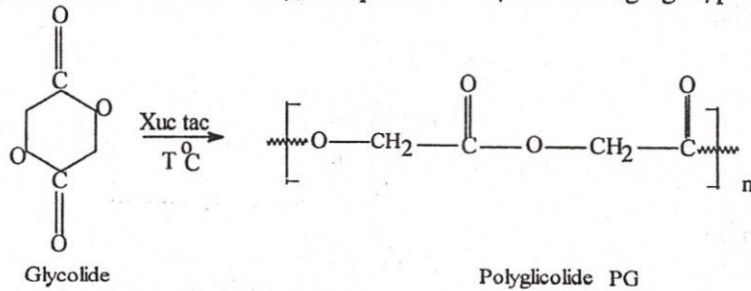
**4.3. Polymer TPHSH tổng hợp, đặc biệt là các polyester béo:**

Các polyester béo như poly( $\epsilon$ -caprolacton), poly(D,L, DL-lactide), poly(butylene succinate)... đã trở thành thương phẩm và đầu ra của chúng ngày càng tăng lên. Bên cạnh các loại polymer TPHSH này, các nhà khoa học đã và đang sáng tạo và thử nghiệm nhiều loại khác cho ứng dụng thực tế như poly(ester amide), poly(carbonat), poly(ester urethane). Các vinyl polymer là những polymer truyền thống, có trọng lượng phân tử lớn, thường là những polymer không bị phân hủy sinh học, nhưng cũng có những dạng được xem là có khả năng tự phân hủy sinh học như poly(vinyl alcohol). Gần đây, các nhà khoa học đã có nhiều cố gắng đưa nhóm ester vào nối đôi của hệ vinyl- để biến đổi tính chất trở với môi trường của chúng, làm cho chúng có khả năng tự phân hủy sinh học, nhưng cho đến nay vẫn chưa có những thành công đáng kể có thể áp dụng vào thực tế.

Polymer TPHSH tổng hợp thường biết đến với các loại sau:

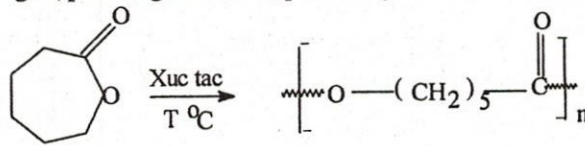
**4.3.1. Polyester:** Trong hệ polyester, các polymer có nhiều ứng dụng nhất là:

+ Lactide và glicoside copolymer: Đây là một polymer đã có nhiều ứng dụng trong công nghiệp dược, để sản xuất thuốc cho người và gia súc. Nó còn dùng để sản xuất chỉ khâu tự tiêu, các vật liệu trong chỉnh hình và ghép xương, cho việc tạo ra các steroid, các chất chống ung thư, tạo ra peptide và protein, các loại kháng sinh, vaccine, chất gây tê, v.v... Có thể nói rằng kể từ 1960 đến nay, polymer trên cơ sở lactide và glicoside đã trở thành một sản phẩm chủ lực cho công nghiệp dược và y tế.



Polycaprolactone, polyhydroxybutyrate và các polymer của các hydroxy acid, được tổng hợp

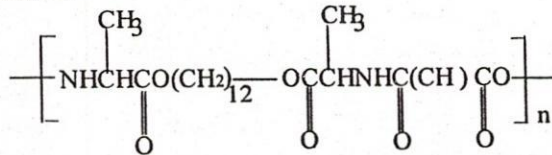
theo con đường chất dẻo tổng hợp nhưng có thể bị phân hủy bởi vi khuẩn của môi trường.



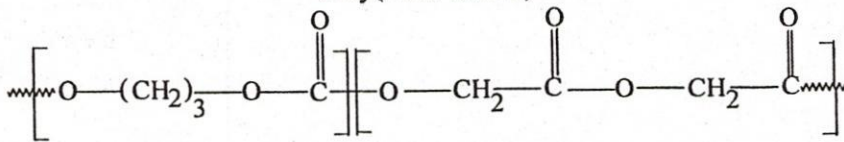
e-Caprolactone

poly(e-caprolactone)

4.3.2 Poly(ester amide): Và các dạng tương tự như poly( e-hydroxybutyrate PHB) polycarbonate, polyester urethane, polyesterurea:

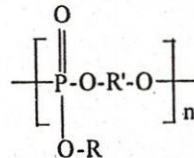


Poly(ester amide)



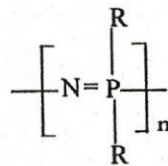
Poly(glicolide-co-trimethylene carbonate)

4.3.3.Poly (Phosphate Ester):



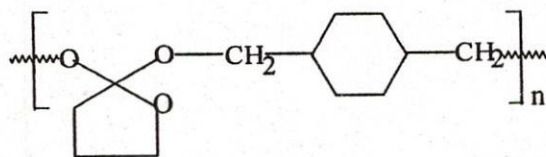
Poly(phosphate ester)

4.3.4.Polyphosphazene:



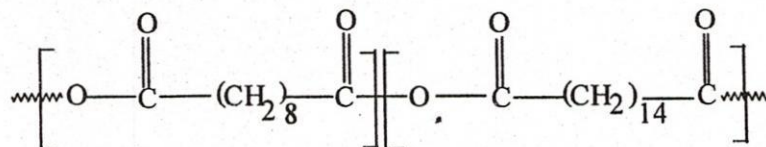
Polyphosphazene

4.3.5.Poly (orthoester):



Poly(orthoester)

4.3.6.Polyanhydride:



Poly( SA-HAD anhydride)

## 5.Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước:

### 5.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài:

Ở các nước có nền khoa học tiên tiến, việc nghiên cứu polyme tự phân hủy sinh học được tiến hành từ lâu[8], trên nhiều hướng, đặc biệt trong lĩnh vực y tế.Trong những năm gần đây, đã có hàng trăm công trình đăng trên các tạp chí chuyên ngành polyme về các polyme tự phân hủy sinh học[9,10,11,12,13], đặc biệt là dòng thông tin được tập hợp trong "Polymeric Biomaterials" do

Severian Dumitriu, University of Sherbrooke Quebec Canada[14] sưu tập và xuất bản qua công ty Marcel Dekker Inc, với tổng lượng 44 công trình trong 1168 trang. Một số công bố khác đã giới thiệu các sản phẩm polyme tự phân hủy dùng trong lĩnh vực y tế ở dạng quảng cáo [15]. Riêng về việc sử dụng các acid béo thiên nhiên để tổng hợp polyme tự phân hủy, số lượng công trình không nhiều và cho đến nay, chưa có những tiến bộ đột xuất nào có thể áp dụng vào đời sống.

### 5.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước:

Ở Việt nam, các nhà khoa học trong các viện nghiên cứu hoặc các trường đại học, trong mười năm trở lại đây đã có những nghiên cứu theo hướng nói trên, đặc biệt các nghiên cứu về chitin và chitosan đã thu được những kết quả tốt.[16] Lĩnh vực nghiên cứu biến tính polyme truyền thống bằng một số acetat kim loại cũng đã được tiến hành[17,18]. Hiện đang có đề tài cấp Nhà nước về biến tính tinh bột với polyme truyền thống để tạo nên polyme có thể phân hủy, nhưng cho đến thời điểm này, chưa được công bố. Rải rác có một số công trình tổng hợp polyme[19,20,21,22,23] nhưng chưa đi sâu vào khả năng tự phân hủy và chưa trở thành một xu hướng chính. Trong tuyển tập các công trình và báo cáo khoa học của Phân viện khoa học Vật liệu tại TPHCM [24] đã có đề cập đến polyme tự phân hủy trên cơ sở acid lactic chuyển hoá thành lactide và polylactide. Các tác giả đã khảo sát khả năng tự phân hủy của mẫu polymer tổng hợp được. Kết quả cho thấy mẫu polymer có khả năng phân hủy hoàn toàn khi chôn trong đất sau thời gian 30 ngày. Gần đây, nhóm tác giả trên cũng đã công bố một số kết quả khảo sát quá trình tổng hợp polyanhydric succinic trên một số xúc tác khác nhau[25]. Một công trình khác của Trường ĐHKHTN [26] đã giới thiệu phản ứng trùng hợp sống polyme metyl metacrylat bằng hệ xúc tác oxy hoá khử.

### 6. Kết luận:

Qua tìm hiểu, chúng tôi thấy rằng polyme tự phân hủy sinh học là một dạng trong hệ vật liệu tổ hợp và cao phân tử, chưa có nhiều nghiên cứu ở Việt nam, còn ở trên thế giới, đặc biệt ở các nước có nền khoa học tiên tiến, người ta đã đầu tư cho những nghiên cứu này khá lâu và tuy đã thu được những thành tích vượt trội, nhưng vẫn chưa thể đem áp dụng đại trà vì giá thành của nó.

Việt nam là một nước có nguồn tài nguyên thực vật khá phong phú và đa dạng, trong đó lượng acid béo từ cây có dầu chiếm một tỷ lệ đáng kể[27], nhưng chưa được sử dụng hợp lý. Nếu từ nguồn dầu béo trên có thể tổng hợp được một dạng polyme tự phân hủy sinh học với giá thành chấp nhận được, có thể sẽ là bước đột phá trong công nghiệp chất dẻo ở Việt nam.

Biến tính các polyme truyền thống để nâng khả năng tự phân hủy của nó trong khi vẫn bảo đảm các ưu điểm vốn có của chúng cũng là một hướng đi có triển vọng.

### 7. Lời cảm ơn:

*Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Hội đồng khoa học tự nhiên Nhà nước đã cấp kinh phí cho chúng tôi qua chương trình Nghiên cứu cơ bản để thực hiện công trình này.*

## THE STUDY OF CONSPECTUS OF BIODEGRADABLE POLYMERS

**Ho Son Lam, Vo Do Minh Hoang, Le Thi Thanh xuan**  
Institute of Materials Science HoChiMinh City – Branch  
Institute of Science and Technology of Vietnam

**ABSTRACT:** *The present article focus on the conspectus of biodegradable Polymers which have showed to play more and more role in our life since the first Synthesis of this kind of materials fifty years ago. After giving an overview of the necessity and application of biodegradable polymer, the research in and out Vietnam in this field, the article introduces some forms, structures and categories of biodegradable polymer, and put forward the research tendency in Vietnam*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Kohn,J,Langer R. *Bioresorbable and bioerodible materials*. In Biomaterials science. NewYork Academic press 1996, p 69-96
- [2]. Shalaby SW, Johnson RA. *Synthetic absorbable polyester*.In Biomedical polymers. Designed to degrade system NewYork: Hanser 1994.p 1-34
- [3]. Scott.G. *Polymer Degradation and Stability* 68.p1-7(2000)
- [4]. ScottG. *Polymer and the enviroment*. RoyalSociety of chemistry,1999.
- [5]. T.Miyamoto,S.Takahashi, H.Ito.H.Inagaki,Y.Noishiki: *Tissure biocompatibility of cellulose and its derivaties*. J.Biomed. Mater. Res. 23,125-133(1989)
- [6]. K.S.Devi.T.J.M. Sinha.P.Vasudeven. *Biosoluble surgical material from 2,3- dialdehyde cellulose*. Biomaterials 7.193-196(1986)
- [7]. Alain Domard and Monique Domard *Polymeric Biomaterial* . Marcel Dekker, Inc. NewYork-Basel , p187-212(2001)
- [8]. Huangand SJ,Edelman PG. In: Scott G, Gilead D, editors. *Degradable polymers.Principle and application*. London Chapman&Hall (1995)
- [9]. Masahiko Okada. *Chemical syntheses of biodegradable polymers* Prog.Polym.Sci.27 p87-133(2002)
- [10]. W.H.Wong,D.J.Mooney.In: *Synthetic Biodegradable Polymer Scaffolds*. Atala, Mooney (Eds) Bircaiser Boston(1997)
- [11]. A.J.Domb *Biodegradable polymers derived from aminoacids*. Biomaterials 11.p.689.(1990)
- [12]. D.Teomim,A.Nyska,A.J.Domb. *Ricinoleic acid based biopolymers* J.Biomed.Mater.Res. 45.P.258-267(1999)
- [13]. D.Teomim,A.J.Domb.*Fatty acid terminated polyanhydrides*. J.Pol ym.Sci.Polym.Chem. 37 P 3337-3344(1999)
- [14]. Severian Dumitriu *.Polymeric Biomaterials*. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel DekkerInc. New York-Ba sel
- [15]. Enpol. *Biodegradable Thermoplastic Resins*. Irê Chemical L.t.d Korea [16]Châu Văn Minh và các cộng sự. *Nghiên cứu sử dụng Chitosan trong nông nghiệp và bảo quản thực phẩm*. TCHHT35.N3.p75-78(1997)
- [16]. Nguyễn Thạch Kim, Heinz Zimmermann: *ảnh hưởng của chất ổn định carboxylat kim loại đến quá trình phân hủy nhiệt, oxyhoá nhiệt PVC* . TC HH.T31.1. p.41-46 (1993)
- [17]. Đỗ Quang kháng, Nguyễn Văn Khôi, Đỗ Trường Thiệu. *Biến tính polyetylen bằng polyetylen clo hoá elastomer*. TCHH T34. N4.p45-48(1996)
- [18]. Phùng Hà, Võ Phiến J.P.Pillot :*Nhựa mới polysiloxan trên cơ sở cacdanol biến tính*, TCHH 31.N4,P.5-8(1993)
- [19]. Thai Hoàng, Vũ Minh Đức. *Nghiên cứu một số tính chất của vật liệu tổ hợp trên cơ sở cao su thiên nhiên* .TCHH.T34.N4.p65-68(1996)
- [20]. [21]Nguyễn thị Ngọc Tú *.Tổng hợp các polyme có hoạt tính sinh học-Khảo sát quá trình gắn thuốc bằng quy hoạch thực nghiệm*. TCHH T34.N4.p76-79(1996)
- [21]. Phạm Hữu Lý, Đỗ Bích Thanh. *Tổng hợp và nghiên cứu chất khơi mào cao phân tử mới poly(cis-1,4-isopren)azo bisxynopentanoat*.TCHH .T41.N2.p66-70(2003)
- [22]. Thái Hoàng Jong-Gu Park. *Tổng hợp và tính chất của EPDM-g-Styren copolyme*. TCHH. T38.N2.p81-87(2000)
- [23]. HoSon Lam et all. *Synthesis of Biopolymer from acid lactic* Report IMS HCM-CityBranch p25-33 (2001)
- [24]. Hoson Lam et all *.Synthesis of Biopolymer from Polyanhydric Succinic* Report IMS(in publishing)
- [25]. Nguyễn Công Tránh và cộng sự: *Trùng hợp polymer sống Metyl metacrylat bằng hệ xúc tác oxy hoá khử* .Báo cáo nghiệm thu đề tài. Trường ĐHKHTN-ĐHQG TPHCM
- [26]. Phạm văn Nguyên. Sách *Những cây có dầu béo ở Việt nam*. NXB Khoa học và kỹ thuật-Hà Nội(1981)